# 特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告(特許協力条約第二章)

(法第 12 条、法施行規則第 56 条) [PCT36 条及びPCT規則 70]

111895 1 77 13 //S 700 1						
出願人又は代理人 の書類記号 YCT-977	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。					
国際出願番号 PCT/JP2004/015275	国際出願日	優先日				
101/ 1/2004/0152/5	(日. 月. 年) 15. 10. 2004	(日.月.年) 15.10.2003				
国際特許分類(IPC)Int.Cl. D21H19/42(2006.01), D21H19/36(2006.01), D21H25/14(2006.01)						
出願人 (氏名又は名称) 日本製紙株式会社						
1. この報告書は、PCT35 条に基づきこ 法施行規則第57条(PCT36条)の	・の国際予備審査機関で作成された国際予備 規定に従い送付する。	<b>帯審査報告である。</b>				
2. この国際予備審査報告は、この表紙を	含めて全部で3 ページが	からなる。				
3. この報告には次の附属物件も添付されている。 a. ☑ 附属書類は全部で 7 ページである。						
日人の人の人の国内の大学(ト	とされた及び/又はこの国際予備審査機B CT規則 70.16 及び実施細則第 607 号参照	<b>(</b> )				
□ 第Ⅰ欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの 国際予備審査機関が認定した差替え用紙						
b. 🗀 電子媒体は全部で		(65 7 14th bl.) - 65 year				
(電子媒体の種類、数を示す)。 配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第 802 号参照)						
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含	主也。					
第 I 欄 国際予備審査報告	その基礎 こうしゅうしゅう					
第1欄 優先権						
□ 第Ⅲ欄 新規性、進歩性又 □ 第Ⅳ欄 発明の単一性の欠	【は産業上の利用可能性についての国際予備	請審査報告の不作成				
けるための文献及	規定する新規性、進歩性又は産業上の利用 こび説明	可能性についての見解、それを裏付				
厂 第VI欄 ある種の引用文献						
第VI欄 国際出願の不備						
□ 第四欄 国際出願に対する	意見					

国際予備審査の請求書を受理した日 12.08.2005	国際予備審査報告を作成した日 23.02.2006	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915	特許庁審査官 (権限のある職員) 4S 9264 亀ヶ谷 明久	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

第	I欄	報告の基礎
1.	言語	に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。
		出願時の言語による国際出願
		出願時の言語から次の目的のための言語である語に翻訳された、この国際出願の翻訳文
		□ 国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))
		□ 国際公開 (PCT規則12.4(a)) □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □
		□ 国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))
2.	この	報告は下記の出願書類を基礎とした。 (法第6条 (PCT14条) の規定に基づく命令に応答するために提出され
	た差	替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)
		出願時の国際出願書類
	Y	明細書
	Fai ar	•
		第 1-4, 7-9, 12, 15 ページ、出願時に提出されたもの
		第 <u>5-6/1, 10-11, 13-14</u> ページ*、 <u>12. 08. 2005</u> 付けで国際予備審査機関が受理したもの ページ*、
		第 付けで国際予備審査機関が受理したもの
	Z.	請求の範囲 <b>第1-5</b>
		第 <u>1-5</u> 項、出願時に提出されたもの
		第項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの第項*、付けで国際予備審査機関が受理したもの
		第
		図面
	Janus:	第 ページ/図 出願時に提出されたもの
		第 ページ/図*、 付けで国際予備審査機関が受理したもの
		第
		配列表又は関連するテーブル
•	•	配列表に関する補充欄を参照すること。
3.		補正により、下記の書類が削除された。
	,	第一
		明細書 第 ページ 請求の範囲 第 項
	ĺ	図面 第 ページ/図
	ſ	配列表(具体的に記載すること)
	ı	配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること)
4.		この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超
		えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。 (PCT規則 70.2(c))
	ı	- 明細書 第一 第一 ポージ
		「・明細書 第   ページ     「・請求の範囲 第   項     「・図面 第   ページ/図
	Γ	図面 第 ページ/図
	Ţ	一」配列表(具体的に記載すること)
	1	配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること)
* 4	121	該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。
· - <u>-</u>		以当りる場合、その市政に superseded と記入されることがある。

第V欄	新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第 12 条 (PCT35 条(2)) に定める見解
	それを裏付ける文献及び説明

1	見解

新規性(N)	請求の範囲 <u>1-5</u> 請求の範囲	有 無
進歩性(IS)	請求の範囲 請求の範囲 1-5	
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲 1-5 請求の範囲	

#### 2. 文献及び説明 (PCT規則 70.7)

文献 1: JP 9-31891 A (王子製紙株式会社) 1997.02.04 文献 2: JP 10-18197 A (王子製紙株式会社) 1998.01.20

文献 3: JP 2002-96553 A (日本製紙株式会社) 2002.04.02

文献 4: WO 98/3730 A (花王株式会社) 1998.01.29

文献 5 : JP 2003-96695 A (日本油脂株式会社) 2003.04.03

請求の範囲1-5に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1,2と新たに引用した文献3-5により進歩性を有しない。

文献1には、白紙光沢及び印刷適正に優れたキャスト塗被紙を高効率で生産することを目的として(段落【0009】)、請求の範囲1及び4に記載の含有量を満たすカオリンと、請求の範囲3に記載の含有量を満たすプラスチックピグメントを有するキャスト塗工層を設け、白紙光沢度を70%以上とした(特許請求の範囲、段落【0052】並びに実施例1-3、5-7及び9-11)キャスト塗被紙及びその製造方法が記載されている。文献2には、文献1と同様に、白紙光沢及び印刷適正が優れたキャスト塗被紙を高効率で生産するために(段落【0001】及び【0011】)、塗被層中のカオリンの粒度分布幅が狭いものとして、請求の範囲1及び4に記載の範囲を含む粒度分布とすることが記載されており(特許請求の範囲)、共通する目的のために、文献1に記載のものにおけるカオリンとして、文献2に記載の粒度分布を有するものを用いることは、当業者にとって容易である。

また、文献3-5に記載の如く、パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物である低密度化剤または嵩高剤を原紙に含有させることは周知の技術的手段であり、この手段をキャスト塗工紙原紙に適用することは、当業者が必要に応じて適宜なし得ることである

そして、請求の範囲1-5に係る発明によるキャストの面感(写像性)及び印刷光沢の向上効果について、プラスチックピグメントの配合及びカオリンの粒度分布幅を狭くすることによって空隙が多くなることが文献1 (段落【0013】)及び文献2 (段落【0014】)にそれぞれ記載されているから、空隙が多くなって充填率が低下することにより、キャスト面を写し取りやすくなることは、当業者が予測可能な効果にすぎない。さらに、印刷光沢が向上することも、文献2 (段落【0014】)に記載されている。

5

AP20 RESERVINO 17 APR 2006

[0012] 本発明のキャスト塗工紙は、キャスト面の面感に優れ、白紙光沢度が高く、白紙光沢度よりも高い印刷光沢度が得られ、印刷適性に優れたキャスト塗工紙が得られる。 また、本発明のキャスト塗工紙の製造方法は、塗工速度が速く、生産性に優れるキャスト塗工紙を製造することができる。

# 発明の実施の形態

- [0013] 本発明においては、原紙に特定の顔料と接着剤を主成分とする塗工層を設け、湿潤状態の該塗工層を加熱された鏡面仕上げ面に圧接、乾燥して仕上げてキャスト塗工紙を製造するものである。
- 本発明において、キャスト途工層に設ける顔料としては、体積基準で0.4~4.2 』 [0014] mの範囲にある粒子が65%以上含まれる粒度分布を有するカオリンを無機顔料100 重量部当たり50重量部以上、好ましくは60重量部以上、さらに好ましくは70重量部 以上である。また、本発明において、プラスチックピグメントを含有する必要があり、含 有量は好ましくは無機顔料100重量部に対して5~50重量部であり、より好ましくは1 0~45重量部、更に好ましくは20~45重量部含有することである。本発明に用いる プラスチックピグメントは、密実型、中空型、または、コアノシェル構造を持つプラスチ ックピグメント等を必要に応じて、単独、または2種類以上混合して使用することがで きる。密実型のプラスチックピグメントの配合量は、無機顔料100重量部に対して10 ~50重量部が好ましく、より好ましくは20~45重量部である。また、中空型のプラス チックピグメントの配合量は、無機顔料100重量部に対して5~25重量部が好ましく 、より好ましくは10~23重量部である。プラスチックピグメントの構成重合体成分とし ては、好ましくは、スチレンおよび/または、メチルメタアクリレート等のモノマーを主 成分として、必要に応じて、これらと共重合可能な他のモノマーが用いられる。この共 重合可能なモノマーとしては、例えば、αーメチルスチレン、クロロスチレンやジメチ ルスチレン等のオレフィン系芳香族系モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリ ル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)ア クリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ニトリル等のモノオレフィン系モノマーおよび、酢 酸ビニル等のモノマーがある。また、必要に応じて、例えば、アクリル酸、メタクリル酸 、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸、クロトン酸等の、オレフィン系不飽和カルボン

酸モノマー類、ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル等の、オレフィン系不飽和ヒドロキシモノマー類、アクリルアミド、メタアクリルアミド、Nーメチロールアクリルアミド、Nーメトキシメチルアクリルアミド、Nーメトキシメチルアクリルアミド、Nーメトキシメチルメタアクリルアミド等の、オレフィン系不飽和アミドモノマー類、ジビニルベンゼンのごとき、二量体ビニルモノマー等を少なくとも一種または二種以上の組み合わせで用いることができる。これらのモノマーは例示であり、この他にも共重合可能なモノマーであれば使用することができる。本発明において使用するプラスチックピグメントは、通気性や表面強度の低下を招かない、レーザー回折/散乱式粒度分布測定器を用いて測定した平均粒径が $0.1\sim1.5\mu$ mのものを配合することが好ましく、より好ましくは平均粒径が $0.1\sim1.0\mu$ m、更に好ましくは $0.1\sim0.6\mu$ mのものを配合する。

- [0015] また、本発明において、塗工紙用に従来から用いられている、上記以外のカオリン、クレー、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、ケイ酸、ケイ酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料などを、必要に応じて1種類以上を選択して使用できる。特に、本発明のように、体積基準で0.4~4.2μmの範囲にある粒子が65%以上含まれる粒度分布を有するカオリンを無機顔料100重量部当たり50重量部以上、より好ましくは70重量部以上含有させることにより、白紙光沢度および印刷光沢度が向上し、キャスト面の面感に優れる。
- [0016] 本発明において、キャスト塗工層に使用する接着剤は、特に限定されるものではなく、塗工紙用に従来から用いられているスチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合体およびポリビニルアルコール、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成系接着剤、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白の蛋白質類、酸化澱粉、陽性澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉などのエーテル化澱粉、デキストリンなどの澱粉類、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースまたはヒドロキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体などの通常の塗工紙接着剤1種類以上を適宜選択し

12.8.2005

6/1

て使用される。これらの接着剤は無機顔料100重量部あたり5~50重量部、より好ま

ーターの他、ブレードの替わりにグルーブドロッド、プレーンロッド等を用いたロッドメ タリングコーターや、エアナイフコーター、カーテンコーターまたはダイコーター等の 公知のコーターにより塗工することができ、塗工量は、原紙の片面あたり5~30g/m  $^2$ が好ましく、より好ましくは $10\sim20$ g/ $m^2$ である。 塗工後は湿潤状態のままで鏡面仕 上げする直接法、湿潤状態の塗工層を凝固して鏡面仕上げする凝固法、湿潤状態 の塗工層を一旦乾燥して、再湿潤液で塗工層を再湿潤して鏡面仕上げする再湿潤 法が用いられるが、品質及び操業面で再湿潤法が優れている。湿潤塗工層を乾燥さ せる方法としては、例えば上記加熱シリンダ、加熱熱風エアドライヤ、ガスヒータード ライヤ、電気ヒータードライヤ、赤外線ヒータードライヤ等の各種方式のドライヤを単独 あるいは組み合わせて用いる。塗工紙の乾燥程度は、原紙の種類、塗被組成物の 種類等によって異なるが、一般に紙水分として約1~10%の範囲であり、約2~7% の範囲に乾燥するのが望ましい。本発明においては、乾燥された塗工層をそのまま 再湿潤法で鏡面仕上げしても良いが、白紙光沢、平滑性向上、および印刷光沢度 向上等のため、乾燥された塗工紙を平滑化などの表面処理することが好ましく、表面 処理の方法としては弾性にコットンロールを用いたスーパーカレンダーや、弾性ロー ルに合成樹脂ロールを用いたソフトニップカレンダー、ブラシ掛け等公知の表面処理 装置を用いることができる。特に、鏡面仕上げ前の塗工紙の光沢度を70%(75°) 以上にすることにより、白紙光沢度や印刷光沢度等の品質を向上する。

[0023] 本発明において、加熱された鏡面仕上げ面に圧接して高光沢を得る鏡面仕上げに おいては、特に鏡面仕上げ面の温度が100℃以上である様なキャスト法に於いて、 その作用効果が顕著に現れる。

本発明の鏡面仕上げは、湿潤状態の塗工紙を加熱された鏡面ロール表面にプレスロールで圧接、乾燥して仕上げるものであり、鏡面ロールとしてキャストドラムなどが使用できる。

鏡面ロール表面にプレスロールで圧接し、光沢を付与するための条件については、 加熱鏡面ロールの表面温度としては、80~200℃、圧接時のプレス圧力としては30 ~250kg/cm程度で行うことができる。

[0024] なお、本発明において、再湿潤液については、特に限定されるものではなく、例え

ばポリエチレンエマルジョン、脂肪酸石鹸、ステアリン酸カルシウム、マイクロクリスタリンワックス、界面活性剤、ロート油等の離型剤を0.01~3重量%程度含有した水溶液、エマルジョン等通常の再湿潤液が用いられる。また、アルカリやヘキサメタリン酸ソーダ等のリン酸塩、尿素、有機酸等を乾燥塗工層の可塑化を促進させるために併用することも勿論可能である。

[0025] 本発明のキャスト塗工紙は、白紙光沢度(20°)30%以上、あるいは写像性70% 以上の時により効果が顕著なものである。

# 実施例

[0026] 以下に実施例をあげて、本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。また、例中の部および%は特に断らない限り、それぞれ重量部および重量%を示す。得られたキャスト塗工紙について、以下に示すような評価法に基づいて試験を行った。

### <評価方法>

(顔料の体積粒度分布測定) レーザー回折/散乱式粒度分布測定器(マルバーン (株)製、機器名:マスターサイザーS)を用いて、粒子の体積粒度分布を測定し、0.4μmから4.2μmの範囲に該当する粒子のパーセントを算出した。

(坪量) JIS P 8124:1998に従った。

(密度) JIS P 8118:1998に従った。

(キャスト面感) JIS K 7105に準じて、スガ試験機株式会社製写像性測定器:IC M-ITを用いて、入射光角度60°、幅2mmの条件でキャスト面を測定した。(白紙光沢度) JIS P 8142:1998に準じて、75°光沢度、キャスト面を20°光沢度を測定した。

(王研透気度) JAPAN Tappi No. 5 王研透気度試験機で測定した。

(印刷光沢度) RI-II型印刷試験機を用い、東洋インキ製造株式会社製枚葉プロセスインキ(商品名:TKハイエコー紅 MZ)を0.30cc使用して印刷を行い、一昼夜放置後、得られた印刷物の表面を測定光の角度を20°とした他はJIS P 8142:1998に従って測定した。

(キャスト塗工操業性) キャスト塗工紙を実施例にしたがって生産した場合、キャスト

てキャスト塗工紙を作成して評価した。

#### [実施例1]

製紙用パルプとして化学パルプを100部、填料として軽質炭酸カルシウム12部、パルプ繊維間の結合阻害剤として花王(株)KB-110を0. 4部含有する坪量100g/m²の原紙に、顔料としてブラジル産カオリン(商品名:カピムDG/リオカピム社製、体積分布粒径0. 4~4.  $2\mu$  m:71. 7%)100部、密実プラスチックピグメント(商品名:V-1004/日本ゼオン製、平均粒径0.  $32\mu$  m、ガラス転移温度85℃)30部からなる顔料に、分散剤としてポリアクリル酸ソーダ0. 1部、バインダーとしてスチレンーブタジエン共重合体ラテックス(以下SBRと略す)13. 5部、澱粉3. 5部を加え、さらに水を加えて固形分濃度60%に調整した塗工液を塗工量が片面あたり12g/m²となるように、ブレードコーターで両面を塗工、乾燥し、この後、スーパーカレンダによる表面処理を行った。

[0028] このようにして得た塗工紙を再湿潤液(ヘキサメタリン酸ナトリウム0.5%濃度)によって塗工層表面を再湿潤した後、フォーミングロールとキャストドラムによって形成されるプレスニップに通紙し、速度100m/min、表面温度105℃のキャストドラムに圧接、乾燥した後、ストリップオフロールでキャストドラムから離型することによってキャスト鈴工紙を得た。

#### [実施例2]

塗工液に含まれる顔料として、ブラジル産カオリン(商品名:カピムDG/リオカピム社製、体積分布粒径0.4~4.2μm:71.7%)100部、密実プラスチックピグメント(商品名:V-1004/日本ゼオン製、平均粒径0.32μm、ガラス転移温度85℃)22部とした以外は、実施例1と同様の方法でキャスト塗工紙を得た。

#### [実施例3]

塗工液に含まれる顔料として、ブラジル産カオリン(商品名:カピムDG/リオカピム社製、体積分布粒径0.4~4.2 $\mu$ m:71.7%)100部、中空プラスチックピグメント(商品名:HP−1055/Rohm&Haas Company社製、平均粒径1.0 $\mu$ m、空隙率55%、ガラス転移温度105℃)15部とした以外は、実施例1と同様の方法でキャスト塗工紙を得た。

# 補正された用紙(条約第34条)

#### [実施例4]

塗工液に含まれる顔料として、ブラジル産カオリン(商品名:カピムDG/リオカピム社製、体積分布粒径0.4~4.2 $\mu$ m:71.7%)70部、軽質炭酸カルシウム(商品名:TP-123CS/奥多摩工業(株)製)30部、密実プラスチックピグメント(商品名:V-1004/日本ゼオン製、平均粒径0.32 $\mu$ m、ガラス転移温度85°C)30部とした以外は、実施例1と同様の方法でキャスト塗工紙を得た。

## [実施例5]

実施例1において、原紙にパルプ繊維間の結合阻害剤として花王(株)KB-110を含有しなかった以外は、実施例1と同様な方法でキャスト塗工紙を得た。

# [比較例1]

塗工液に含まれる顔料として、ブラジル産カオリン(商品名:カピムDG/リオカピム 社製、体積分布粒径0.4~4.2 μ m:71.7%)100部のみとし、密実プラスチックピ グメントを加えなかった以外は、実施例1と同様の方法でキャスト塗工紙を得た。

# [比較例2]

塗工液に含まれる顔料として、アメリカ産カオリン(商品名:ウルトラホワイト90/EM C社製、体積分布粒径0. 4~4.  $2\,\mu\,\mathrm{m}$ :59. 8%)100部、密実プラスチックピグメント(商品名:V-1004/日本ゼオン製、平均粒径0.  $32\,\mu\,\mathrm{m}$ 、ガラス転移温度85℃)30部とした以外は、実施例1と同様の方法でキャスト塗工紙を得た。

#### [比較例3]

塗工液に含まれる顔料として、ブラジル産カオリン(商品名:カピムDG/リオカピム社製、体積分布粒径0.4~4.2 $\mu$ m:71.7%)45部、アメリカ産カオリン(商品名:ウルトラホワイト90/EMC社製、体積分布粒径0.4~4.2 $\mu$ m:59.8%)55部、密実プラスチックピグメント(商品名:V-1004/日本ゼオン製、平均粒径0.32 $\mu$ m、ガラス転移温度85°C)30部とした以外は、実施例1と同様の方法でキャスト塗工紙を得た。

[0029] 結果を表2に示した。表2中、△~○の表示は、○と△との中間の評価である。 [0030] [表2]